

⑤

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 08 K 5-07

C 08 K 5-10

C 08 K 5-34

C 08 K 5-20

DT 25 02 015 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 02 015

⑫

Aktenzeichen:

P 25 02 015.9

⑬

Anmeldetag:

20. 1. 75

⑭

Offenlegungstag:

4. 12. 75

⑳

Unionspriorität:

④② ④③ ④①

22. 5. 74 Schweiz 7043-74

⑤④

Bezeichnung:

Zusammensetzung zum Stabilisieren von Kunststoffen

⑦①

Anmelder:

Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach

⑦②

Erfinder:

Drake, William Orlando, Therwil; Knöpfel, Hanspeter, Basel (Schweiz)

DT 25 02 015 A1

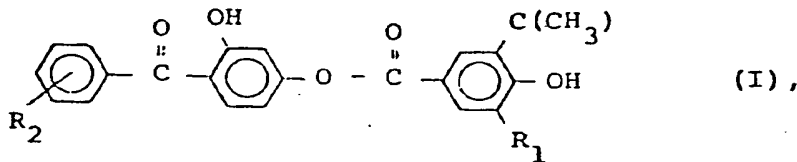
2502015

SANDOZ-PATENT-GMBH  
7850 Lörrach

Case 150-3616

Zusammensetzung zum Stabilisieren von Kunststoffen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Ultraviolett-Strahlen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese mindestens 2 Verbindungen enthält, wobei jede einer andern der folgenden Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und (V) angehört, und die Verbindung (I) der Formel

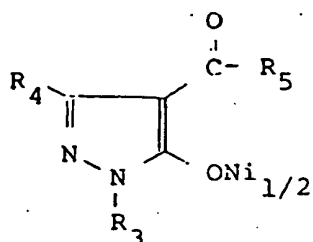


worin  $R_1$  einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen,  
 $R_2$  Wasserstoff, einen Alkyl- oder Alkoxyrest  
mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen; Chlor oder Phenyl  
bedeuten,

509849 / 1023

ORIGINAL INSPECTED

die Verbindung (II) der Formel



(II),

worin  $R_3$

Methyl, Aethyl oder einen Phenylrest der gegebenenfalls durch 1 Halogen, 1 Hydroxy und/oder einen Alkylrest mit 1-12 C-Atomen substituiert ist,

$R_4$

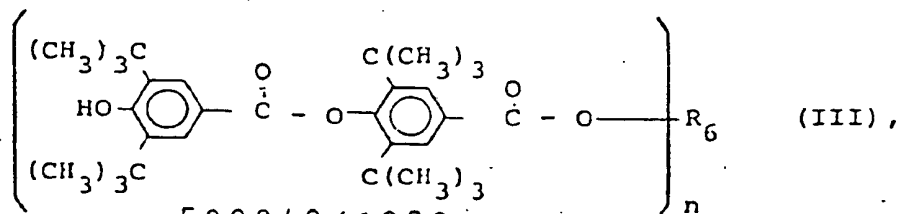
einen Alkylrest mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch einen Alkylrest mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen substituiert ist,

$R_5$

einen Alkylrest mit 4-20 C-Atomen, Cyclohexyl, einen Phenyläthylrest, dessen Arylkern zusätzlich durch eine Hydroxylgruppe, und/oder 1 oder 2 Alkylreste mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe in meta- oder para-Stellung, 1 oder 2 Alkyl- oder eine Alkoxygruppe mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen und/oder Phenyl substituiert ist, jedoch höchstens 3 Substituenten trägt,

bedeuten,

die Verbindung (III) der Formel

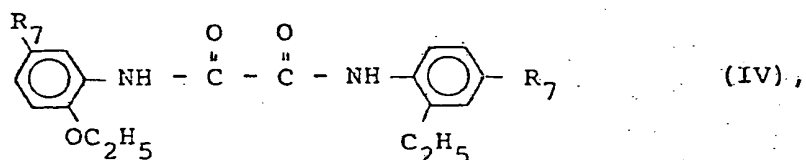


(III),

509849/1023

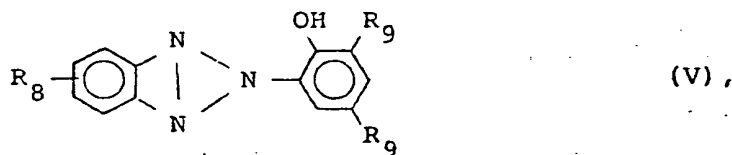
worin n 1 oder 2, und  
 $R_6$  einen Alkylrest mit 1-18 C-Atomen, einen Alkylenrest mit 2-8 C-Atomen, Benzyl, einen n-wertigen Rest des Benzols, wobei dieser als Phenylrest durch 1-3 Alkylreste mit 1-12 C-Atomen und/oder einen Alkoxyrest mit 1-12 C-Atomen substituiert sein kann, und die Summe der C-Atome dieser Substituenten höchstens 18 beträgt,

bedeuten,  
 die Verbindung (IV) der Formel



worin  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-15 C-Atomen

bedeutet,  
 und die Verbindung (V) der Formel



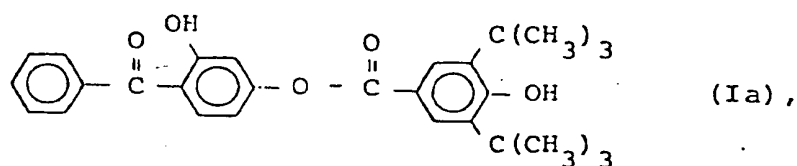
worin  $R_8$  Wasserstoff, Chlor oder einen Alkylrest mit 1-10 C-Atomen und

$R_9$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-10 C-Atomen

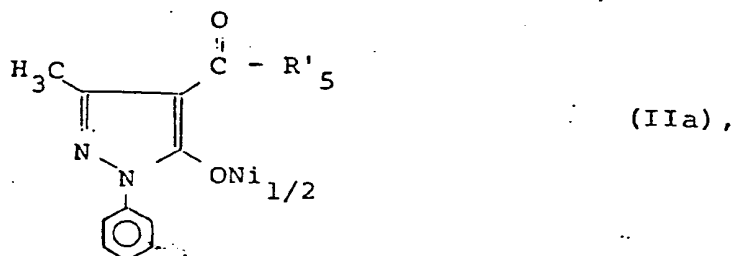
bedeuten,  
 entsprechen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der obigen Zusammensetzung zum Stabilisieren von Polyolefinen, sowie Polyolefine, die 2 oder mehrere der obigen Verbindungen enthalten, wobei jeweils jede einer andern der Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) oder (V) angehört.

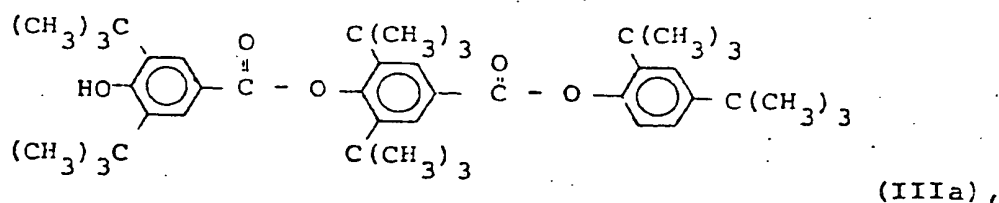
Vorzugsweise betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verbindung (I) der Formel



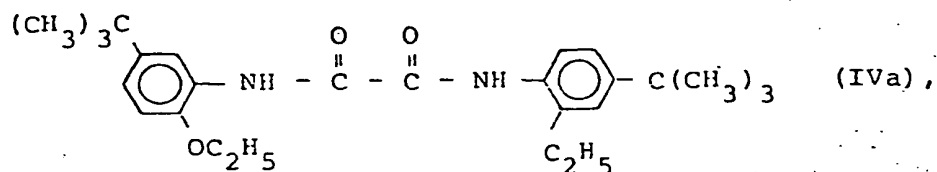
die Verbindung (II) der Formel



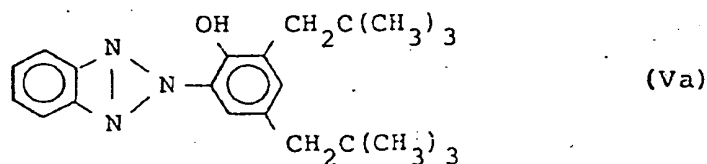
worin  $R'_5$  einen Alkylrest mit 8-18 C-Atomen bedeutet, die Verbindung (III) der Formel



die Verbindung (IV) der Formel

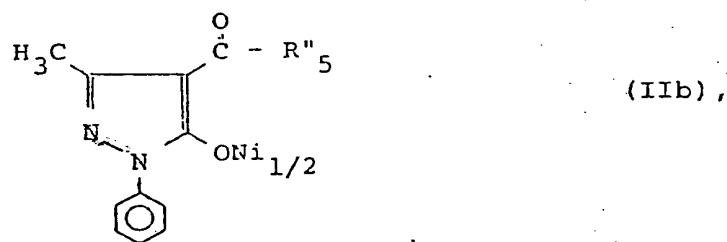


und die Verbindung (V) der Formel



entsprechen.

Bevorzugt ist im weiteren eine Zusammensetzung worin die Verbindungen (I), (III), (IV) und (V) die obige Bedeutung haben und die Verbindung (II) der Formel



worin  $R''_5$  einen Alkylrest mit 9 oder 11 C-Atomen bedeutet, entspricht.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese 2 Verbindungen enthält, welche den Verbindungsklassen (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV),

(III)/(V) und (IV)/(V) angehören.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese 2 Verbindungen enthält, welche den Verbindungen der Formeln (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV) abgehören.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese den Verbindungsklassen (I)/(II), (II)/(III) und (II)/(IV) angehören.

Bevorzugt ist im weiteren eine Zusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIa), (Ia)/(Va), (IIa)/(IIIa), (IIa)/(IVa) oder (IIa)/(Va) enthält.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIb), (Ia)/(Va), (IIb)/(IIIa), (IIb)/(IVa) oder (IIb)/(Va) enthält.

Bevorzugt ist im weiteren eine Zusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIb), (IIb)/(IIIa) oder (IIb)/(IVa) enthält.

Die obigen Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass diese die 2 Verbindungen im Gewichtsverhältnis von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:8 bis 8:2, vorzugsweise 4:6 bis 6:4 enthalten. Als Alkylreste kommen, insofern nicht anderes bestimmt ist, natürlich vorkommende oder synthetisierbare primäre, sekundäre oder tertiäre, geradkettige oder beliebig verzweigte in Frage. Beispiele für primäre Reste sind: Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und die unverzweigten Alkylreste mit 7 bis 20 C-Atomen. Beispiele für sekundäre Alkylreste sind: Isopropyl, 2-Butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Pentyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-3-pentyl.

Beispiele für tertiäre Alkylreste sind: tert.-Butyl,

2-Methyl-2-butyl, tert.-Octyl.

Im weiteren kommen auch verzweigte Reste in Frage, wie z.B. 2-Methyl-1-propyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl.

Als Alkoxyreste gelten die genannten Alkylreste, welche über ein Sauerstoffatom an das benachbarte C-Atom gebunden sind.

Die Herstellung und Beispiele der Verbindung der Formel (I) sind in der schweiz. Patentanmeldung Nr. 10608/72 beschrieben.

Die Herstellung und Beispiele der Verbindung der Formel (II) sind in der schweiz. Patentanmeldung Nr. 3514/73 beschrieben.

Die Herstellung und Beispiele der Verbindung der Formel (III) sind in der schweiz. Patentanmeldung Nr. 6343/73 beschrieben.

Die Herstellung und Beispiele der Verbindung der Formel (IV) sind in der schweiz. Patentschrift Nr. 511806 beschrieben.

Die Herstellung der Verbindung der Formel (V) ist in der franz. Patentschrift Nr. 1'195'307 beschrieben.

R<sub>1</sub> ist vorzugsweise Isopropyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl oder tert.-Octyl, vorzugsweise tert.-Butyl.

R<sub>2</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder tert.-Butyl.

R<sub>3</sub> ist vorzugsweise Methyl oder Phenyl, vorzugsweise Phenyl.

R<sub>4</sub> ist vorzugsweise Methyl oder Phenyl, vorzugsweise Methyl.

R<sub>5</sub> ist vorzugsweise ein linearer, gesättigter Alkylrest mit 9 oder 11 C-Atomen.



$R_6$  ist vorzugsweise ein gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkylreste mit 1-12 C-Atomen substituierter Phenylrest, wobei die Summe der C-Atome höchstens 12 beträgt, wie z.B. para-Nonylphenyl, para-tertiär-Butylphenyl oder 2,4-tert.-Butylphenyl.

$R_7$  ist vorzugsweise tert.-Butyl.

$R_8$  ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl.

$R_9$  ist vorzugsweise tert.-Butyl oder  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind solche wo

$R_1$  tert.-Butyl und  $R_2$  Wasserstoff, oder, vorzugsweise in para-Stellung, tert.-Butyl, Methoxy oder Chlor bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind solche, worin  $R_3$  Phenyl,  $R_4$  Methyl und  $R_5$  Undecyl, Nonyl, Heptyl oder para-tert.-Butylphenyl oder solche worin  $R_3$  und  $R_4$  Phenyl und  $R_5$  3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind vorzugsweise solche, worin n 1 und  $R_6$ , Aethyl, 2,4-Di-tert.-butylphenyl, para-Nonylphenyl oder 2-sec.-Butyl-4-tert.-butylphenyl bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (IV) sind solche, worin beide  $R_7$  tert.-Butyl oder das an dem durch Aethyl substituierten Phenylkern sich befindliche  $R_7$  Wasserstoff und das andere  $R_7$  tert.-Butyl bedeuten.

Weitere Beispiele für Verbindungen der Formel (V) sind solche, worin  $R_8$  sich in 5-bzw. 6-Stellung befindet,  $R_8$  Chlor und  $R_9$  tert.-Butyl oder  $R_8$  Chlor, das eine  $R_9$  tert.-Butyl und das andere  $R_9$  Methyl bedeuten.

Für die Verwendung als Stabilisatoren werden die Verbindungen vorzugsweise in gegen Licht empfindliche Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, eingearbeitet. Durch ihre stabilisierende Wirkung bewahren die so eingesetzten neuen Verbindungen die empfindlichen Substanzen vor Zerstörung.

Die besondere Wirkung der erfindungsgemässen Zusammensetzung besteht darin, dass die Stabilisationswirkung der Zusammensetzung höher ist, als diejenige die sich auf aufgrund einer Addition der Wirkung der einzelnen darin enthaltenen Komponenten ergibt. Dieser Effekt wird auch als Synergismus bezeichnet.

Es können aber auch andere Kunststoffe mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung stabilisiert werden wie z.B. Polyester, Polyamid, Polyurethanen, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren, Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymere von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien.

Die zu schützenden Stoffe können in Form von Spritzguss- und Extrusionsartikeln wie Platten, Stäbe, Ueberzüge, Folien, Filme, Bänder, Faser, Granulate, Pulver oder Hohlkörper vorliegen. Die Einverleibung der Zusammensetzung in das Polymere erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungs-verfahren besteht in der innigen Vermischung beispielsweise von Polypropylen in Granulat- oder Pulverform mit den neuen Verbindungen, z.B. in einem Knetter, wobei die Komponenten der erfindungsgemässen Zusammensetzung einzeln oder in Mischung in Pulverform oder in Form von Lösungen oder Dispersionen oder in Form eines Masterbatches zugesetzt werden.

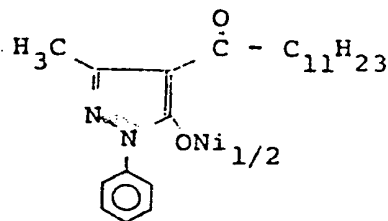
Anschliessend kann man die erhaltene Masse extrudieren und beispielsweise Folien, Schläuche oder Fäden her-

stellen. Die gesamte Menge der einverleibten Schutzmittel schwankt zwischen 0.01-5%, vorzugsweise zwischen 0.05-2%, vorzugsweise zwischen 0.2-1,5%, bezogen auf das Gewicht der zu schützenden Materialien. Die stabilisierten organischen Materialien können nur Verbindungen der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthalten oder noch zusätzlich andere Hilfsmittel zur Verbesserung der Eigenschaften. Solche Hilfsmittel sind beispielsweise weitere Stabilisatoren oder Costabilisatoren gegen die Zerstörung durch Hitze und Sauerstoff oder UV-Licht. Es kommen vor allem solche in Frage, welche anderen Stoffklassen angehören.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

In den folgenden Beispielen entsprechen die Verbindungen (Ia), (IIIa), (IVa) und (Va) denjenigen des obigen Textes.

Die Verbindung (IIc) entspricht der Formel



(IIc).

Beispiel 1

Zu 100 g unstabilisiertem Polypropylenpulver werden 0,1 g eines primären Antioxidans für Polypropylen der Formel Octadecyl-3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und 0,25 g von Verbindung (Ia) und 0,25 g von Verbindung (IIc) zugegeben. Das Pulver wird mit diesen Additiven im Labormischer bei 1800 Umdrehungen pro Minute während 5-10 Minuten bei 40°C gemischt. Diese Mischung wird auf einem 2-Walzenstuhl (bei 170/180°C; 34/28 Umdrehungen pro Minute; 5 Minuten) verarbeitet. Das Kunststoffell wird in einer beheizten Presse (230°C/ 30 t; 5 Minuten) zu Platten von 0,3 resp. 0,1 mm Dicke verpresst. Proben von 36x10 mm werden in einem Bewitterungsgerät Typ Atlas Weatherometer mit Xenonlampe der Atlas Electric Devices Co., Chicago, U.S.A. bei 55% relativer Feuchtigkeit und 50-60°C belichtet. Anhand des IR-Absorptionsspektrums werden in Belichtungszeitintervallen vor allem die Zunahme der Carbonylbande bei ca. 5,8  $\mu$  als Grad des Kunststoffabbaues gemessen. Als Endpunkt gilt die Differenz der Extinktion der Carbonylbande zwischen dem unbelichteten und dem belichteten Material von  $\Delta^c = 0,4$ .

Beispiel 2

Zu 1000 g unstabilisiertem Polypropylenpulver einer Fasertype wurden 1 g primäres Antioxidans gemäss Beispiel 1, 3 g der Verbindung (Ia) und 2 g der Verbindung (IIc) zugegeben. Das Pulver wird mit diesen Additiven in einem mechanischen Mischwerkzeug bei 1800 Umdrehungen pro Minute (40°C, 5-10 Minuten) durchmischt. Diese Mischung wird in einer Schneckenpresse bei 190-210°C/90-100 Umdrehungen pro Minute Schneckendrehzahl kontinuierlich zu einem Strang mit 0,3-/0,5 cm

Dicke extrudiert, welcher nach Abkühlung in einem Wasserbad in eine Schneidmühle zu Stücken von 0,3-0,8 cm Länge granuliert wird.

Das Granulat wird in einer Schmelzspinnanlage (Automatic KdS 40) bei 270°C aufgeschmolzen und durch eine Düse zu 14 Endlosfäden versponnen. Nach Passieren des Kühlschachts werden die Fibrillen mit 90 m/Sek. aufgewickelt. Die 14 Fibrillen werden auf einer Streckanlage im Streckverhältnis 4:1 zu einem Faden von 100 den. verstreckt. Anschliessend wird dieser Faden zu einem Multifilament von 100 Touren/m verzwirnt.

Nach Entfernen von Spinnhilfsmitteln durch Waschen werden die Fäden in einem Xenotest 150 (Xenonlampen) der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau, BRD belichtet. In Intervallen wird vom belichteten Material die Reissfestigkeit bestimmt. Als Endpunkt wird die Belichtungszeit zum 50%igen Reissfestigkeitsverlust angenommen. Die Resultate sind in folgender Tabelle 1 aufgezeichnet. Die Beispiele 3-6 wurden analog dem beschriebenen Beispiel 1 durchgeführt und aufgezeichnet.

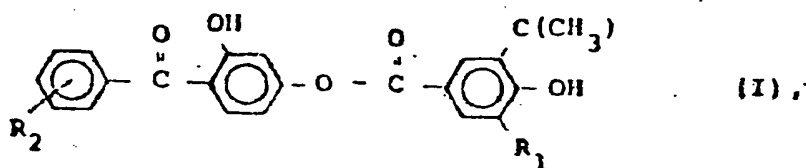
Tabelle 1

Beispiel No.	Komponenten			Muster Dicke (mm) Form	Belichtung bis Endpunkt in Stunden *			
	A	Konz. Z	B	Konz. Z	A alleine	B alleine	A+B berechnet additiv	A+B Experim. (synergistisch)
-	-	-	-	-	-	-	-	230 250 300
1	Ia	0,25	IIc	0,25	350 380	350 380	700 760	1170 1150
2	Ia	0,3	IIc	0,2	130	220	350	470
3	Ia	0,15	Va	0,10	360	140	500	800
4	IVa	0,3	IIc	0,2	150	380	530	950
5	IIIa	0,25	IIc	0,25	400	400	800	1400
6	Va	0,1	IIc	0,4	150	450	600	900

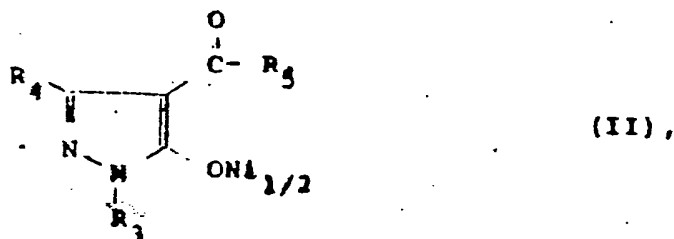
\* Für die Beispiele 1-6 ist die Erhöhung der Standzeit gegenüber unstabilisiertem Propylen angegeben.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- I. Zusammensetzung zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Ultraviolett-Strahlen, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 2 Verbindungen enthält, wobei jede einer andern der folgenden Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und (V) angehört, und die Verbindung (I) der Formel



- worin  $R_1$  einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen,  
 $R_2$  Wasserstoff, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen, Chlor oder Phenyl bedeuten, die Verbindung (II) der Formel

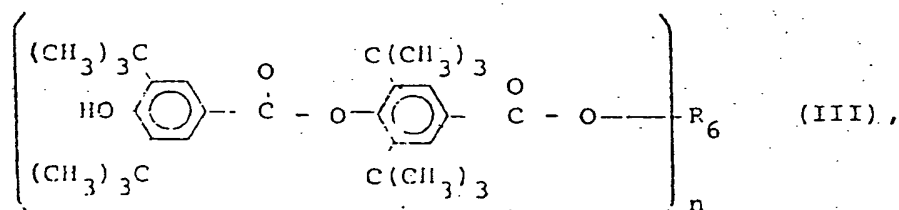


- worin  $R_3$  Methyl, Aethyl oder einen Phenylrest der gegebenenfalls durch 1 Halogen, 1 Hydroxy und/oder einen Alkylrest mit 1-12 C-Atomen substituiert ist,  
 $R_4$  einen Alkylrest mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch einen Alkylrest mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen substituiert ist,

$R_5$  einen Alkylrest mit 4-20 C-Atomen, Cyclohexyl, einen Phenyläthylrest, dessen Arylkern zusätzlich durch eine Hydroxylgruppe, und/oder 1 oder 2 Alkylreste mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe in meta- oder para-Stellung, 1 oder 2 Alkyl- oder eine Alkoxygruppe mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen und/oder Phenyl substituiert ist, jedoch höchstens 3 Substituenten trägt,

bedeuten,

die Verbindung (III) der Formel



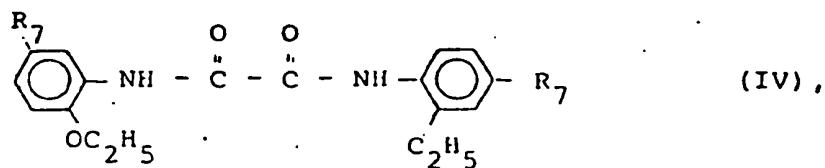
worin  $n$  1 oder 2, und

$R_6$  einen Alkylrest mit 1-18 C-Atomen, einen Alkylenrest mit 2-8 C-Atomen, Benzyl, einen n-wertigen Rest des Benzols, wobei dieser als Phenylrest durch 1-3 Alkylreste mit 1-12 C-Atomen und/oder einen Alkoxyrest mit 1-12 C-Atomen substituiert sein kann, und die Summe der C-Atome dieser Substituenten höchstens 18 beträgt,

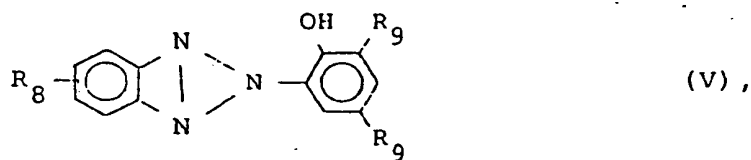
bedeuten,

die Verbindung (IV) der Formel





worin  $\text{R}_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-15 C-Atomen bedeutet,  
und die Verbindung (V) der Formel



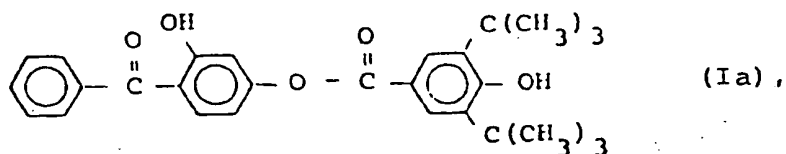
worin  $\text{R}_8$  Wasserstoff, Chlor oder einen Alkylrest mit 1-10 C-Atomen und  
 $\text{R}_9$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-10 C-Atomen  
bedeuten,  
entsprechen.

- II. Verwendung der Zusammensetzung nach Patentanspruch I zum Stabilisieren von Polyolefinen.
- III. Polyolefine, die 2 oder mehrere der Verbindungen nach Patentanspruch I enthalten, wobei jeweils jede einer andern der Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) oder (V) angehört.

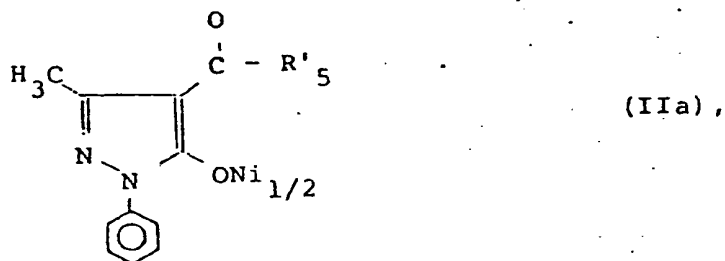
#### Unteransprüche

1. Zusammensetzung nach Patentanspruch I, dadurch gekenn-

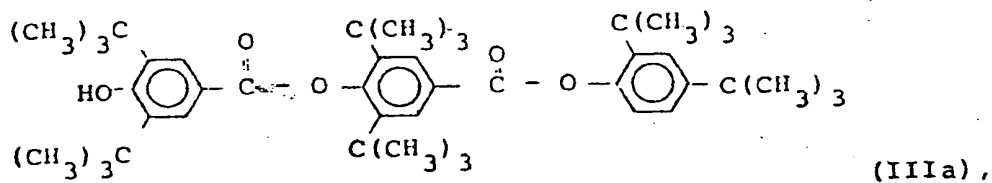
zeichnet, dass die Verbindung (I) der Formel



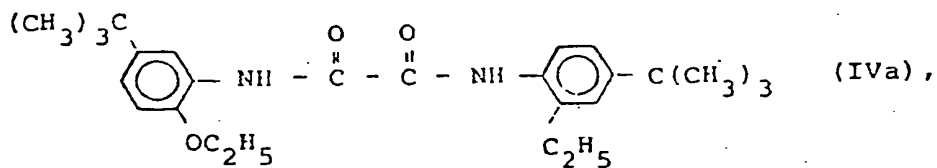
die Verbindung (II) der Formel



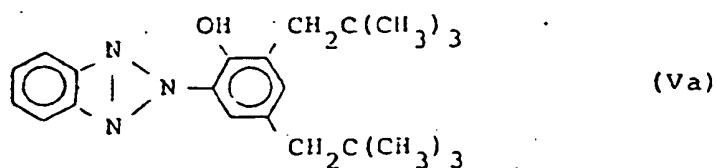
worin  $R'_5$  einen Alkylrest mit 8-18 C-Atomen bedeutet,  
die Verbindung (III) der Formel



die Verbindung (IV) der Formel

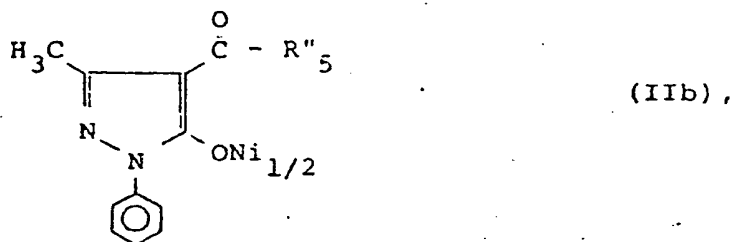


und die Verbindung (V) der Formel



entsprechen.

2. Zusammensetzung nach Patentanspruch I und Unteranspruch 1 worin die Verbindungen (I), (III), (IV) und (V) die Bedeutung nach Patentanspruch I und Unteranspruch 1 haben und die Verbindung (II) der Formel




worin  $R''_5$  einen Alkylrest mit 9 oder 11 C-Atomen bedeutet,  
entspricht.

3. Zusammensetzung nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese 2 Verbindungen enthält, welche den Verbindungsklassen (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV), (III)/(V) und (IV)/(V) angehören.

4. Zusammensetzung nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese 2 Verbindungen enthält, welche den Verbindungen der Formeln (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV) angehören.
5. Zusammensetzung nach Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese den Verbindungsklassen (I)/(II), (II)/(III), und (II)/(IV) angehören.
6. Zusammensetzung nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIa), (Ia)/(Va), (IIa)/(IIIa), (IIa)/(IVa) oder (IIa)/(Va) enthält.
7. Zusammensetzung nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIb), (Ia)/(Va), (IIb)/(IIIa), (IIb)/(IVa) oder (IIb)/(Va) enthält.
8. Zusammensetzung nach Unteranspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese 2 Verbindungen der Formeln (Ia)/(IIb), (IIb)/(IIIa) oder (IIb)/(IVa) enthält.
9. Zusammensetzung nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass diese die 2 Verbindungen im Gewichtsverhältnis von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:8 bis 8:2, vorzugsweise 4:6 bis 6:4 enthalten.

X  
SANDOZ-PATENT-GMBH

3700/SI/VT

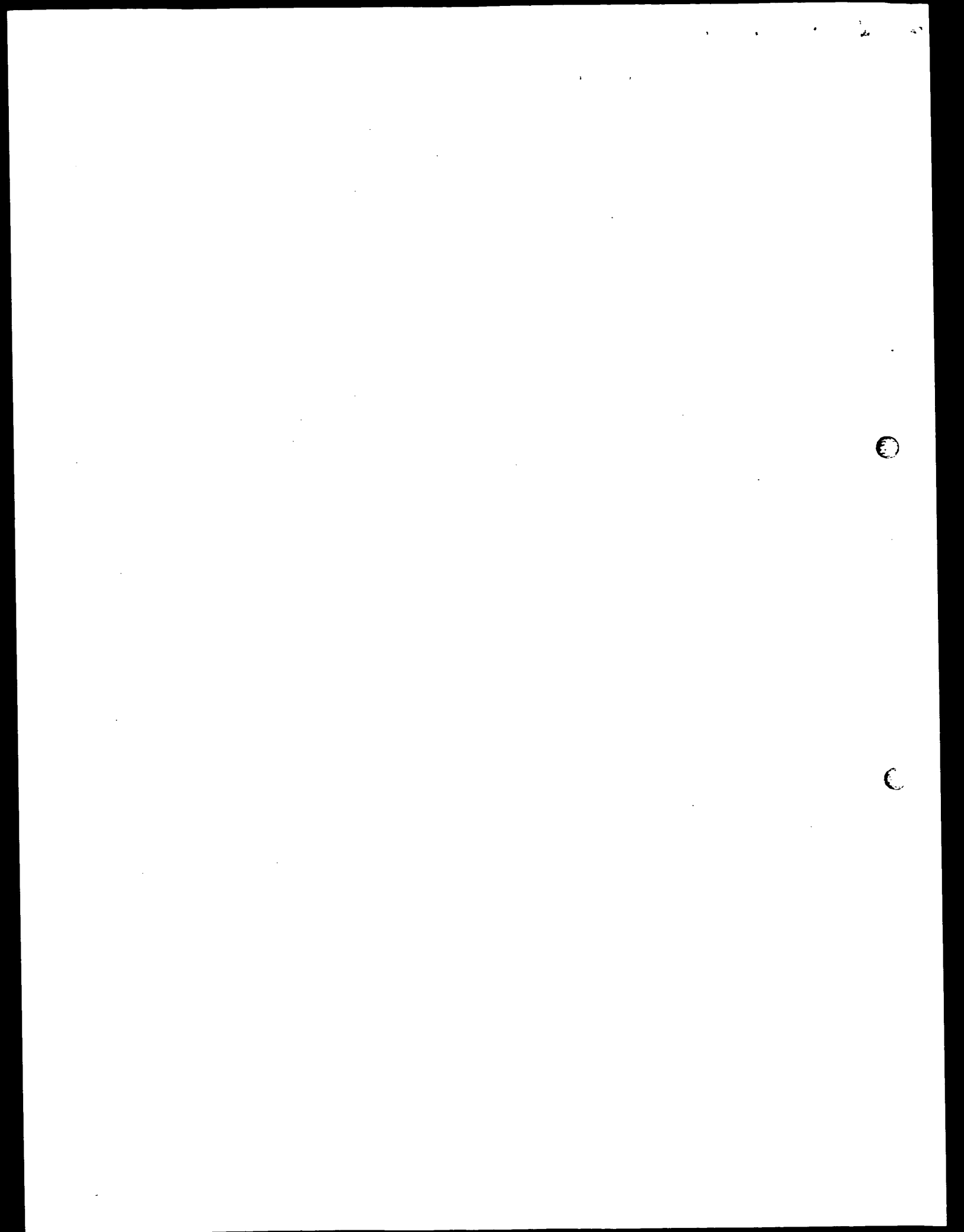
  
509849/1023

© EPODOC / EPO

PN - DE2502015 A 19751204  
PD - 1975-12-04  
PR - CH19740007043 19740522  
OPD - 1974-05-22  
IN - DRAKE WILLIAM ORLANDO (CH);KNOEPFEL HANSPETER (CH)  
PA - SANDOZ AG  
EC - C08K5/00P6  
IC - C08K5/07 ; C08K5/10 ; C08K5/34 ; C08K5/20

© WPI / DERWENT

TI - Synergistic UV stabilizer-compsns. for plastics - esp. polyolefins  
PR - CH19740007043 19740522  
PN - DE2502015 A 19751204 DW197550 000pp  
- CH597290 A 19780331 DW197815 000pp  
PA - (SANO ) SANDOZ-PATENT-GMBH  
IC - C08F10/00 ;C08K5/07 ;C08L23/02  
AB - DE2502015 UV stabiliser compsns for plastics materials, esp. polyolefins, comprise  $\geq 2$  of the cpds. (I)-(V): where R1 = 1-8C alkyl, R2 = H, 1-4C alkyl or alkoxy, Cl or phenyl; R3 = (m)ethyl or phenyl, opt. substd. by 1 halogen, OH and/or 1-12C alkyl; R4 = 1-4 C alkyl or phenyl, opt. substd. by 1-4C alkyl; R5 = 4-20C alkyl, cyclohexyl, or phenylethyl whose aryl nucleus may be substd. by OH, and/or 1 or 2 1-4C alkyl, a phenyl opt. substd. in the m- or p-positions by OH by 1 or 2 1-4C alkyl- or alkoxy but having  $\leq 3$  substits; R6 = 1-18C alkyl, 2-8C alkylene, benzyl, an n-valent benzene gp., opt. substd. by 1-3 1-12C alkyl and/or 1-12C alkoxy and the sum of C atoms in the substits is  $\leq 48$ , n = 1 or 2, R7 (independently) = H or 1-15C alkyl, R8 = H, Cl or 1-10C alkyl and R9 = H or 1-10C alkyl. The stabiliser combinations gives a synergistic action and provide good UV stabilisation of polyolefins such as polyethylene and polypropylene, as well as polyesters, polyamides, ABS, etc., in the form of fibres, films, rods, granules, coatings, etc.  
OPD - 1974-05-22  
AN - 1975-81836W [50]



Composition for the stabilization of plastics.

The available invention concerns a Zusammensetzung for the stabilization of plastics against the dismantling by ultraviolet jets, which is characterized by the fact that this contains at least 2 connections, whereby everyone belongs to another of the following connections of the formulas (I), (II), (III), (IV) and (v), and the connection (i) of the formula

EMI1.1

where g 1 an alkyl residue with 1-8 c-atoms,

R2 hydrogen, an alkyl or Alkoxyrest with 1,2,3 or 4 c-atoms, chlorine or phenyl mean, the connection (II) of the formula

EMI2.1

where R3 methyl, ethyl or a remainderremainder remainder the ge is stituiert gegebenenfalls by 1 halogen, 1

Hydroxy and/or an alkyl residue with 1-12 c-atoms sub,

R4 an alkyl residue with 1,2,3 or 4 c-atoms or a remainderremainder remainder, that if necessary by an alkyl residue with 1,2,3 or 4

C-atoms is substituted,

R5 an alkyl residue with 4-20 c-atoms,

Cyclohexyl, a ethyl remainderremainder ethyl remainder, its

Aryl core additionally by one hydroxyl group, and/or 1 or 2 alkyl residues also

1.2.3 or 4 c-atoms substituted to be, that knows a remainderremainder remainder if necessary by a hydroxyl group in meta or para

Position, 1 or 2 alkyl alkyl-oder a Alkoxy group with 1,2,3 or 4 c-atoms and/or

Phenyl substituted is, however at the most

3 substituent, the connection (III) carries, means for the formula

EMI2.2

- where n 1 or 2, and

R6 an alkyl residue with 1-18 c-atoms, one

Alkyl remainder with 2-8 c-atoms, benzyle, a n-wertigen remainder of the benzene, whereby these as remainderremainder remainder by 1-3 alkyl residues also

1-12 c-atoms and/or to be substituted knows a Alkoxyrest with 1-12 c-atoms, and the sum of the c-atoms of these substituents at the most 18 amounts to, means, the connection (IV) of the formula

EMI3.1

where R7 means independently hydrogen or an alkyl residue with 1-15 c-atoms, and the connection (v) of the formula

EMI3.2

where R8 hydrogen, chlorine or an alkyl residue with 1-10 c-atoms and Rg hydrogen or an alkyl residue with 1-10

C-atoms mean, correspond.

The available invention concerns also the use of the above composition for the stabilization of polyolefins, as well as polyolefins, which or several of the above connections contain 2, whereby everyone belongs in each case to another of the connections of the formulas (I), (II), (III), (IV) or (v).

Preferably the invention concerns a composition which by the fact is characterized that the connection (i) of the formula

EMI4.1

the connection (II) of the formula

EMI4.2

where R'5 means an alkyl residue with 8-18 c-atoms, the connection (III) of the formula

EMI4.3

the connection (IV) of the formula

EMI5.1





and the connection (v) of the formula  
EMI5.2

correspond.

It is preferential in a further composition where the connections (I), (III), (IV) and (v) the above meaning have and the connection (II) of the formula  
EMI5.3

where R<sup>5</sup> means an alkyl residue with 9 or 11 c-atoms, corresponds.

A composition which is preferential by the fact is characterized that these 2 connections contains, which to the connecting classes (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV), (III)/(V) and (IV)/(V) belong.

A composition which is preferential by the fact is characterized that these 2 connections contains, which the connections of the formulas (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV) abgehoeren.

A composition, which is characterized by the fact, is preferential that these belong to the connecting classes (I)/(II), (II)/(III) and (II)/(IV).

It is preferential in a further composition which is characterized by the fact that, (Ta)/(Va), (IIa)/(IIIa), (IIa)/(IVa) or (IIa)/(Va) it contains these 2 connections of the formulas (Ia)/(IIa).

A composition, which is characterized by the fact, is preferential that, (Ia)/(Va), (IIb)/(IIIa), (IIb)/(IVa) or (IIb)/(Va) it contains these 2 connections of the formulas (Ia)/(IIb).

It is preferential in a further Zusammensetzung which is characterized by the fact that, (IIb)/(IIIa) or (IIb)/(IVa) it contains these 2 connections of the formulas (Ia)/(IIb).

The above compositions are characterized by the fact that these the 2 connections in the weight ratio from 1:9 to 9: preferably contain 2:8 to 8:2, preferably 4:6 to 6:4. When alkyl residues come, if different one is not certain, naturally occurring or synthesized synthetisierbare primary, secondary or tertiary, geradkettige or at will branched out to question. Examples of primary remainders are: Methyl, ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl and the normal alkyl residues with 7 to 20 c-atoms. Examples of secondary alkyl residues are: Isopropyl, 2-Butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Pentyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-3-pentyl.

Examples of tertiary alkyl residues are: Tert. Butyl, 2-Nethyl-2-butyl, tert. Octyl.

In the further also branched remainder comes into question, e.g. 2-Methyl-1-propyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl.

As Alkoxyreste are considered the alkyl residues mentioned, which are bound to the neighbouring c-atom over an oxygen atom.

The production and examples of the connection of the formula (i) are in Switzerland. Patent application NR. 10608/72 described.

The production and examples of the connection of the formula (II) are in Switzerland. Patent application No. 3514/73 described.

Herstellung and examples of the connection of the formula (III) are in Switzerland. Patentanmeldung No. 6343/73 described.

The production and examples of the connection of the formula (IV) are in Switzerland. Patent specification Nr. 511806 described.

The production of the connection of the formula (v) is in franz. Patent specification No. 1'195'07 described.

G 1 is preferably Isopropyl, tert. Butyl, tert. amyl or tert. Octyl, preferably tert. Butyl.

R2 is preferably hydrogen, methyl, tert. Butyl or phenyl, preferably hydrogen or tert. Butyl.

R3 is preferably methyl or phenyl, preferably Phenyl.

R4 is preferably methyl or phenyl, preferably Methyl.

R5 is preferably a linear, saturated alkyls remainder with 9 or 11 c-atoms.

preferably if necessary by 1 or 2 Alkylreste with 1-12 c-atoms substituted phenyl st, with the sum of the o-atoms is at the most 12 carries, e.g. para Nonylphenyl, para tertiary

Butylphenyl or 2,4-tert.-Butylphenyl.

Remainder preferably tert. Butyl.

R8 is preferably hydrogen, methyl or tert. Butyl.

R9 is preferably tert. Butyl or -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Examples of connections of the formula (i) are such where g 1 tert. Butyl and R2 hydrogen, or, preferably in para position, tert. Butyl, Methoxy or chlorine mean.

Examples of connections of the formula (II) are such, where R3 phenyl, R4 methyl and R5 Undecyl, interpret



Nonyl, heptyl or para tert. Butylphenyl or such where R3 and R4 phenyl and R5 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl.

Examples of connections of the formula (III) are preferably such, where n 1 and R6, ethyl, 2,4-Di-tert.butylphenyl, para Nonylphenyl or 2-sec. Butyl-4 tert.butylphenyl mean.

Examples of connections of the formula (IV) are such, where both R7 tert. Butyl or the R7 hydrogen and the other R7 tert. Butyl present on the corecore core replaced with ethyl mean themselves.

Further examples of connections of the formula (v) are such, where R8 is in 5-bzw. 6-Stellung, R8 chlorine and R9 tert. Butyl or R8 chlorine, which a Rg tert. Butyl and the other Rg methyl mean.

For the use as stabilizers the connections are trained preferably in against light sensitive polyolefins, in particular PL and polypropylene. By their stabilizing effect the in such a way used new connections protect the sensitive substances destruction.

The special effect of the composition according to invention consists of the fact that the Stabilisationswirkung of the composition is higher, than that results on due to an addition of the effect of the individual components contained in it. This effect is called also synergism.

Can do in addition, other plastics with which he would find-in accordance with-eat composition are stabilized e.g. polyesters, PP, PU, Polyacrylnitril, A-B A-B polymerA-B polymers, Terpolymeren of acryl ester, styrene and acrylonitrile, copolymers of styrene and acrylonitrile or styrene and butadiene.

The materials which can be protected can be present in the form of injection moulding and extruding articles such as plates, staffs, coats, foils, films, volumes, fiber, granulates, powders or hollow bodies. The incorporation of the composition effected into polymers according to actually well-known methods. A particularly important operating technique exists in the intimate mixture for example from polypropylene in granulates or powder form with the new connections, e.g. in a kneading machine, whereby the components of the composition according to invention are added individually or in mixture in powder form or in the form of solutions or dispersions or in form of a Masterbatches.

Subsequently, one can extrude the received mass and place for example foils, hoses or threads ago. The entire quantity of the incorporated protective agents varies between 0.01-5%, preferably between 0.05-2%, preferably between 0.2-1.5%, related to the weight of the materials which can be protected. The stabilized organic materials can contain only connections of the composition according to invention or still additionally different aids to the improvement of the characteristics. Such aids are for example further stabilizers or Costabilisatoren against the destruction by heat and oxygen or UV light.

Above all such are applicable, which other material classes belong.

In the following examples the parts parts by weight and the per cent weight percentage mean. The temperatures are indicated in centigrades.

In the following examples the connections (Ia) correspond, (IIIa), (IVa) and (Va) to those of the above text.

The connection (IIc) corresponds to the formula

EMI10.1

Example 1 polypropylene powder wild to 100 g 0.1 g of a primary are propionat anti-oxide to ur the polypropylene of the formula Octadecyl 3 (3,5 ditert. butyl 4 hydroxyphenyl) and to 0.25 g von Verbindung (Ia) and 0.25 g von Verbindung (IIc) are admitted. The powder is mixed with these additives in the laboratory mixer at 1800 revolutions per minute during 5-10 minutes with 400C.

This mixture becomes on a 2-Walzenstuhl (with 170 / 1800C; 34/28 revolutions per minute; 5 minutes) processes. Plastics the 11 becomes in a heated press (2300C / 30 t; 5 minutes) to plates of 0,3 respectively. 0,1 mm of thickness injects. Samples of 36x10 mm are exposed in weathering equipment type Atlas Pleatherometer with xenon lamp the Atlas Electric DEVICE CO, Chicago, U.S.A. with 55% of relative humidity and 50-60 C. On the basis the IR absorption spectrum above all the increase of the Carbonylbände becomes with approx. in exposure time intervals. 5.8 as degrees of the plastic dismantling measured. As terminator point is considered the difference of the extinction of the Carbonylbände between the clear and the exposed material of  $\#c = 0,4$ .

Example 2 to 1000 g 1 g primary anti-oxide by in accordance with example 1, 3 were admitted to wild polypropylene powder of a fiber type g of the connection (Ia) and 2 g of the connection (IIc). The powder is mixed with these additives in mechanical mixer things at 1800 revolutions per minute of 40 C, 5-10 minutes). This mixture is extruded in a worm extruder with 190-2100C/90-100 revolutions per minute of Schneckenendte number continuously to a strand with 0,3-0,5 cm thickness, which after cooling in a wasserbad into a gumption mill to pieces by 0,3-0,8 cm length is granulated.

The granulates is melted in a fusion spin plant (AUTOMATIC KdS 40) with 270 C and by a nozzle to 14 endlosfaeden versponnen. After passing the cooling pit the fibrillen with 90 become nl/Sek. rolled up.

The 14 fibrillen become on a stretching equipment in the stretching ratio 4:1 a thread of 100 that. drawn.

Subsequently, this thread is verzwirmt to a multi-filament by 100 Touren/m.

Nac removing from Sinnhi.lfsmitteln by washing are exposed the threads in a Xenotest 150 (xenon lamps) of

2 2



the firm Original cultivation quartz lamps GmbH, anau, FRG. In intervals by the exposed material the ultimate tensile strength is determined. As terminator point the exposure time is taken on to the 50%igen ultimate tensile strength loss. The results are noted in the following table 1. The examples 3-6 were accomplished and noted similar to the described example 1.

# Tabelle 1

EMI13.1

Components sample exposure to terminator point in Stunden\*

Example thickness (mm)

Thickness (mm)

NO. A Konz. B Konz. A B A+B A+B

Form

alone alone Experim computes % %.

additive (synergistic)

----- 100 that. --- 230

Multifil.

0,1/Platten --- 250

0,3/Platten --- 300

1 Ia 0.25 1c 0.25 0,1/Platten 350,350,700 1170

0,3/Platten 380,380,760 1150

? Ia 0.3 IIc 0.2,100 / 130,220,350,470

Multifil.

3 Ia 0.15 Va 0.10 0,3/Platten 360,140,500,800

4 IVa 0.3 IIc 0.2 0,3/Platten 150,380,530,950

5 IIIa 0.25 IIc 0.25 0,3/Platten 400,400,800 1400

6 Va 0.1 IIc 0.4 0,3/Platten 150,450,600,900

<RTI ID=13.2>\* for the examples 1-6 is the increase of the service life opposite wild propylene angegeben.</RTI>

## Patentansprüche

1. Composition to stabilization of plastics ge towards dismantling by ultraviolet jets, thereby ge marks that this ent at least 2 connections stop, whereby everyone hears another the following Verbindun towards the formulas (I), (II), (III), (IV) and (v) ange, and the connection (i) of the formula

EMI14.1

where g 1 an alkyl residue with 1-8 c-atoms,

R2 hydrogen, an alkyl or Alkoxyrest with 1,2,3 or 4 c-atoms, chlorine or phenyl mean, the connection (II) of the formula

EMI14.2

where R3 Méthyl, ethyl or a remainderremainder remainder the ge llalogen gegebenenfalls by 1, 1 iiydroxy and/or an alkyl residue with 1-12 c-atoms sub is stituiert,

R4 an alkyl residue with 1,2,3 or 4 c-atoms or a remainderremainder remainder, that if necessary by an alkyl residue with 1,2,3 or 4

C-atoms is substituted,

R5 an alkyl residue with 4-20 c-atoms, cyclohexyl, a Pheny laettylrest, its

Aryl core additionally by a hydroxyl group, and/or 1 or 2 alkyl residues also

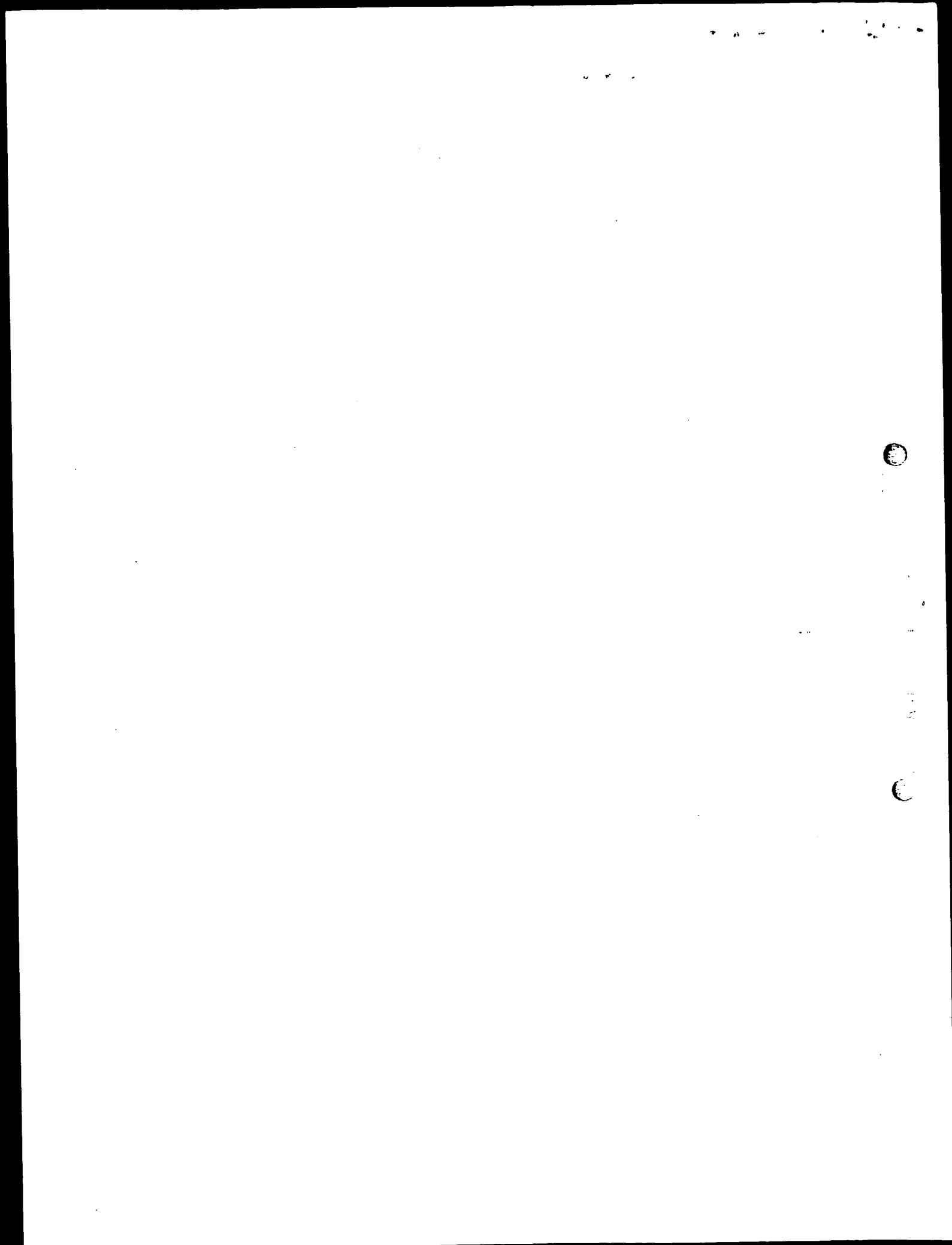
1.2.3 or 4 c-atoms to be substituted knows, a remainderremainder remainder, gegebenfalls by a hydroxyl group in meta or para

Position, 1 or 2 alkyl or a Alkoxy group with 1,2,3 or 4 c-atoms and/or

Phenyl substituted is, however at the most

3 substituent, means the connection (III) carries for the formula

EMI15.1



where n 1 or 2, and

R6 an alkyl residue with 1-18 c-atoms, one

Alkyl remainder with 2-8 c-atoms, benzyle, a n-wertigen remainder of the benzene, whereby these.

as remainderremainder remainder by 1-3 alkyl residues also

1-12 c-atoms more und/cder a Alkoxyrest with 1-12 c-atoms substituted to be knows, and the sum of the c-

atoms of these substituents at the most 18 amounts to, means, the connection (IV) of the formula

EMI16.1

where R7 means independently hydrogen or an alkyl residue with 1-15 c-atoms, and the connection (v) of the formula

EMI16.2

where R8 hydrogen, chlorine or an alkyl residue with 1-10 c-atoms and Rg hydrogen or an alkyl residue with 1-10

C-atoms mean, correspond.

II. Use of the composition after patent claim I for the stabilization of polyolefins.

III. Polyolefins, the 2 or several of the connections after

It contains patent claim I everyone belongs to whereby in each case another of the connections of the formulas (I), (II), (III), (IV) or (v).

Unteransprüche

1. Composition after patent claim 1, thus gekenn draws that the connection (i) of the formula

EMI17.1

the connection (II) of the formula

EMI17.2

where R means ' an alkyl residue with 8-18 c-atoms, the connection (III) of the formula

EMI17.3

the connection (IV) of the formula

EMI17.4

and the connection (v) of the formula

EMI18.1

correspond.

2. Composition after patent claim I and unteranspruch 1 where, (III), (IV) and (v) interpretation after patent claim I and unteranspruch 1 have the connections (I) and the connection (II) of the formula

EMI18.2

where R"5 means an alkyl residue with 9 or 11 c-atoms, corresponds.

3. Composition after patent claim I and the under requirements 1 and 2, by the fact characterized that these 2 connections contains, which belong to the connecting classes (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV), (III)/(V) and (IV)/(V).

4. Composition after unteranspruch 3, thus gekenn draws that these 2 connections contains, which belong to the connections of the formulas (I)/(II), (I)/(IV), (I)/(V), (II)/(III), (II)/(IV), (II)/(V), (III)/(IV).

5. Composition after unteranspruch 4, thus gekenn draws that these belong to the connecting classes (I)/(II), (II)/(III), and (II)/(IV).

6. Speaks composition after patent claim I and the Unteran 1 and 2, by the fact characterized that these 2 connections of the formulas (Ia)/(IIa), (Ia)/(Va), (IIa)/(IIIa), (IIa)/(IVa) or (IIa)/(Va) contains.

7. Zusammensetzung after patent claim I and the under requirements 1 and 2, by the fact characterized that these

2 connections of the formulas (Ia)/(IIb), (Ia)/(Va), (IIb)/(IIIa), (IIb)/(IVa) or (IIb)/(Va) contains.

8. Zusammensetzung after unteranspruch 7, thus gekenn draws that these 2 connections of the formulas { Ia / (IIb), (IIb)/(IIIa) or (IIb)/(IVa) contains.

9. Composition after patent claim I and the Unteran sayings 1-8, by the fact characterized that these those 2 connections in the weight ratio from 1:9 to 9:1, preferably 2:8 to 8:2, preferably 4:6 to 6:4. contained.

EPM TC 1700

FINAL SEARCH DATE

1/29/03

DELIVER TO GOV'T DATE

3/4/03